

jp07263416/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO

ACCESSION NUMBER: 1995-263416 JAPIO

TITLE: METHOD AND DEVICE OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR  
DEVICE

INVENTOR: KIKUCHI JUN

PATENT ASSIGNEE(S): FUJITSU LTD

PATENT INFORMATION:

| PATENT NO         | KIND | DATE     | ERA    | MAIN IPC     |
|-------------------|------|----------|--------|--------------|
| -----             |      |          |        |              |
| ***JP 07263416*** | A    | 19951013 | Heisei | H01L021-3065 |

APPLICATION INFORMATION

|                        |  |          |
|------------------------|--|----------|
| STN FORMAT:            | JP 1994-49547  | 19940318 |
| ORIGINAL:              | JP06049547   | Heisei   |
| PRIORITY APPLN. INFO.: | JP 1994-49547  | 19940318 |
| SOURCE:                | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1995 |          |

INT. PATENT CLASSIF.:

|            |              |
|------------|--------------|
| MAIN:      | H01L021-3065 |
| SECONDARY: | H01L021-306  |

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable a natural oxide film on a semiconductor substrate surface to be efficiently removed by a method wherein a substrate treated with HF vapor and H<SB>2</SB>0 or alcohol vapor in the nitrogen fluoride containing gas added down stream gas is to be treated by exposing in hydrogen containing plasmatic gas.

CONSTITUTION: A Teflon made jig 106 is arranged in a Teflon made airtight vessel 105 so as to mount a silicon wafer 104 on the jig 106. On the other hand, a mixed gas of HF, H<SB>2</SB>0, N<SB>2</SB> is fed downward from the vessel 105 to be exhausted from the lower exhaust port. Through these procedures, the natural oxide film on the wafer 104 can be easily removed by feeding HF vapor properly mixed with other gasses. Next, the silicon wafer 104 with the natural oxide film removed by the HF vapor is mounted on a susceptor 112 in a down flow treating chamber 110. Through this down flow Wing step, the residual reaction products on the wafer 104 surface can be efficiently removed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-263416

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/3065  
21/306

H 0 1 L 21/ 302

N

P

H 0 1 L 21/ 302

F

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-49547

(22) 出願日

平成6年(1994)3月18日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 菊地 純

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

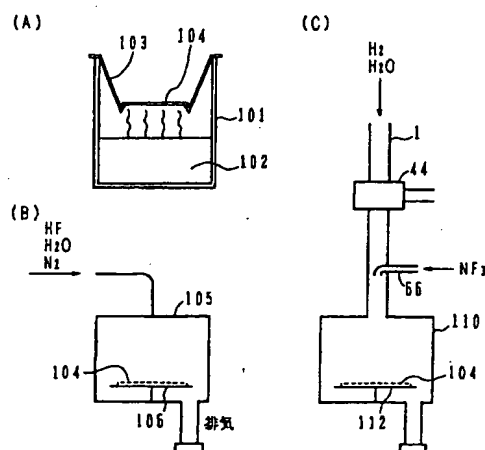
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法と製造装置

(57) 【要約】

【目的】 シリコン基板表面の自然酸化膜を除去するのに適した半導体装置の製造技術に関する。

【構成】 (x) HF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気で基板を処理する工程と、(a) 水素含有ガスの流れに励起エネルギーを与え、プラズマ化する工程と、

(b) プラズマ化された水素含有ガスの流れ下流で弗化窒素含有ガスを添加する工程と、(c) 弗化窒素含有ガスを添加されたガスの流れ下流で前記(x)工程後の基板をガスに曝して処理する工程とを含む。



101: フロン容器  
102: HF溶液  
103: フロンツグ  
104: ウエハ  
105: HFベーパー処理チャンバ  
110: ダウンフロー処理チャンバ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (x) HF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気で基板を処理する工程と、

(a) 水素含有ガスの流れに励起エネルギーを与え、プラズマ化する工程と、

(b) プラズマ化された水素含有ガスの流れ下流で弗化窒素含有ガスを添加する工程と、

(c) 弗化窒素含有ガスを添加されたガスの流れ下流で前記(x)工程後の基板をガスに曝して処理する工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記(x)工程の後、基板を酸化性雰囲気中に曝すことなく前記(c)工程を行なう請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 さらに、前記(c)工程の後、(d1)前記基板を100℃以上に加熱し、表面の反応生成物を蒸発させる工程を含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記(d1)工程は水素、窒素、アルゴン、真空のいずれかの雰囲気中で行なう請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記(d1)工程は基板表面の弗素を除去する請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記被弗化窒素ガスは、高エネルギー粒子(イオン、電子)が消滅する位置より下流で添加される請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記被処理物はシリコンの自然酸化膜であり、前記水素含有ガスは水素ガスと酸素を含む分子のガスとを含む混合ガスである請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記酸素を含む分子はH<sub>2</sub>Oである請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 前記励起エネルギーはマイクロ波である請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】 前記(a)工程および(b)工程の開始は、所定のプラズマ発生領域に水素ガスを導入し、次にプラズマ発生領域より下流で弗化窒素ガスを添加し、次に水素ガスに酸素を含む分子のガスを混入し、プラズマ発生領域に供給することを含む請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】 前記(c)工程および(b)工程の終了は、酸素を含む分子のガスの供給を停止し、次に弗化窒素含有ガス、励起エネルギー、水素ガスを停止させることを含む請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】 さらに、前記(c)工程の後、(d2)前記基板を酸素低減処理を行なった純水中に浸漬する工程を含む請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 排気可能な耐酸性処理室と、前記耐酸性処理室内へHF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気を供給する手段と、

プラズマ発生領域とその下流に配置された添加ガス導入

領域を含み、排気可能なガス流路と、

前記ガス流路に水素含有ガスを供給する手段と、

前記ガス流路のプラズマ発生領域にプラズマ励起エネルギーを供給する手段と、

前記ガス流路の添加ガス導入領域に弗化窒素含有ガスを導入する手段と、

前記ガス流路下流に接続された排気可能なダウンフロー処理室と、

前記耐酸性処理室と前記ダウンフロー処理室とを連絡する排気可能な搬送路とを含む半導体装置の製造装置。

10

【請求項14】 前記ガス流路は石英管で形成され、前記耐酸性処理室内面はテフロン樹脂で覆われている請求項13記載の半導体装置の製造装置。

【請求項15】 前記添加ガス導入領域は、前記プラズマ発生領域で発生し、前記ガス流路を流れる高エネルギー粒子(イオン、電子)が消滅する位置より下流に配置されている請求項13記載の半導体装置の製造装置。

【請求項16】 前記プラズマ励起エネルギー供給手段がマイクロ波を供給する手段である請求項13記載の半導体装置の製造装置。

20

【請求項17】 前記ダウンフロー処理室が半導体基板を載置するサセプタを含み、さらにサセプタ上の半導体基板を加熱できる加熱手段を含む請求項15記載の半導体装置の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造技術に関し、特にシリコン基板表面の自然酸化膜を除去するのに適した半導体装置の製造技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 多くの半導体、金属の表面は、空气中で容易に酸化され、自然酸化膜を生じる。Si基板表面に形成される自然酸化膜は厚さ約2nm程度(エリブソメータ測定)の不完全なシリコン酸化膜と言われている。

【0003】 シリコン酸化膜は絶縁体であり、シリコン基板内の導電領域に電極を接続する場合、表面に残存していると接触抵抗を増大させる。また、Si基板上の自然酸化膜は、不完全な結晶性を有するシリコン酸化膜であり、熱酸化によって形成したシリコン酸化膜と較べると膜質が劣る。MOSFETのゲート酸化膜は、MOSFETのスケールダウンと共に薄くなり厚さ10nm以下になろうとしている。たとえば、厚さ5nmのゲート酸化膜を形成する場合、膜質の悪い厚さ2nmの自然酸化膜が残っているとゲート酸化膜全体の特性を劣化してしまう。

【0004】 Si基板上の自然酸化膜を除去する処理方法とし、希釈弗酸を用いたウェット処理が知られている(G. S. Higashi et al, J. Appl. Phys. 56, p 656, 1990)。希釈弗酸中にSi基板を浸漬すると表面の自然酸化膜は溶解し、Si表面が現れる。また、S

40

50

i 基板表面のダングリングボンドに水素が結合し、終端化を行なう。

【0005】しかしながら、希釈弗酸を用いた自然酸化膜除去は、(111)面のSi基板に対しては安定な表面を形成するが、(100)面の基板に対しては安定性が低い。また、希釈弗酸を用いるウェット処理は、直接ドライプロセスと結合することが困難である。ウェット処理後のSi基板をドライプロセス装置に搬送する際に、Si基板表面が再び酸化される危険性がある。

【0006】Si基板上的自然酸化膜を除去する他の処理方法として、水素プラズマを用いたドライ処理が知られている(A. Kishimoto et al, Jpn. Appl. Phys., 29, p2273, 1990)。ドライ処理によってSi基板上的自然酸化膜を除去できるため、ドライプロセスとの結合性がよいが、プラズマ中にSi基板を曝すため、イオンや電子等の高エネルギー粒子の衝突により、Si基板表面にダメージを与える恐れがある。

【0007】さらに、Si基板表面の自然酸化膜を除去する他の処理方法として、水素原子(ラジカル)を用いたドライ処理方法が知られている(T. Takahagi et al., J. Appl. Phys., 68, p2187, 1990)。水素原子(水素ラジカル)を用いたドライ処理によれば、シリコン基板表面にダメージを与える恐れが少ない。しかしながら、この方法による処理速度は遅く、上記報告によればシリコン基板表面の自然酸化膜除去に時間オーダーの処理時間が必要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、半導体装置の製造プロセスにおいて、必要に応じ半導体基板表面の自然酸化膜を効率的に除去することは必ずしも容易ではない。

【0009】本発明の目的は、半導体基板表面の自然酸化膜を効率的に除去することができる半導体装置の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、半導体基板表面の自然酸化膜を効率的に除去することのできる半導体装置の製造装置を提供することである。

【0010】本発明のさらに他の目的は、ドライプロセスを用いて、半導体基板表面にダメージを与えることなく、半導体基板表面の自然酸化膜を容易に除去することのできる半導体装置の製造技術を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体装置の製造方法は、(x) HF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気で基板を処理する工程と、(a) 水素含有ガスの流れに励起エネルギーを与え、プラズマ化する工程と、(b) プラズマ化された水素含有ガスの流れ下流で弗化窒素含有ガスを添加する工程と、(c) 弗化窒素含有ガスを添加されたガスの流れ下流で前記(x)工程後の基板をガスに曝して処理する工程とを含む。

【0012】本発明の半導体装置の製造装置は、排気可

能な耐酸性処理室と、前記耐酸性処理室内へHF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気を供給する手段と、プラズマ発生領域とその下流に配置された添加ガス導入領域を含み、排気可能なガス流路と、前記ガス流路に水素含有ガスを供給する手段と、前記ガス流路のプラズマ発生領域にプラズマ励起エネルギーを供給する手段と、前記ガス流路の添加ガス導入領域に弗化窒素含有ガスを導入する手段と、前記ガス流路下流に接続された排気可能なダウンフロー処理室と、前記耐酸性処理室と前記ダウンフロー処理室とを連絡する排気可能な搬送路とを含む。

【0013】

【作用】HF蒸気およびH<sub>2</sub>Oまたはアルコールの蒸気を用いることにより、自然酸化膜は効率的に除去できる。

【0014】水素含有ガスをプラズマ化することにより、水素イオンと共に水素ラジカルを発生させることができる。プラズマの発生する領域下流で、弗化窒素含有ガスを添加することにより、水素ラジカルを増量できることが分かった。このような水素ラジカルを含むガスで半導体基板を処理することにより、基板表面のHF処理残留物を効率的に除去することができる。

【0015】

【実施例】図1は、予備実験に用いた水素プラズマダウンフロー処理装置の構成を示す。この予備実験は、水素ラジカルによるシリコン基板上的自然酸化膜除去の効果を確認するために行なったものであり、簡単に構成されている。

【0016】内径約9mmの石英管1の両端には水素+水蒸気導入手段2と排気手段3が接続されている。水素+水蒸気導入手段2は、水素配管21に接続されたマスフローコントローラ22、その下流に接続されたバルブ23、混合点までの配管24および水蒸気配管26に接続されたマスフローコントローラ27、その下流に接続されたバルブ28、混合点までの配管29、および混合点から混合ガスを継手20に供給する配管25を含んでいる。マスフローコントローラ22、27を調整することにより、所望比に混合したH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O混合ガスを継手20に供給することができる。

【0017】排気系3は、石英管1に接続された継手30、配管31、バルブ32、ロータリーポンプ33を含む。バルブ32を調整して石英管1内を排気することにより、石英管1内部を所望の真空度に排気することができる。石英管1の下流端近傍にはキャパシタンスマンメータ14が接続され、石英管1内の真空度を測定することができる。

【0018】ガス励起手段4は、マイクロ波源41、マイクロ波源からマイクロ波を供給するための導波手段42、マイクロ波キャビティ43を含む。導波手段42は、同軸ケーブルで構成したが、装置のスケールが大き

くなった時は導波管を用いればよい。マイクロ波キャビティ43は、2つの部分に分離でき、石英管1を包んでマイクロ波キャビティを形成する。このマイクロ波キャビティ43で包まれた石英管1内の領域がプラズマ発生領域44となる。

【0019】マイクロ波キャビティ43の下流約20cmの位置に、添加ガス導入手段6が接続されている。添加ガス導入手段6は、NF<sub>3</sub>配管61に接続されたマスフローコントローラ62、その下流に接続されたバルブ63、バルブ下流の配管64、継手65および石英管1内に接続する接続石英管66を含む。マスフローコントローラ62を制御することにより、所望流量のNF<sub>3</sub>ガスを添加することができる。

【0020】図においては、添加ガス導入手段6に近接して示しているが、添加ガス導入手段6の下流約80cmの位置に、自然酸化膜10を有するシリコンチップ9を配置する処理部7を形成した。処理部7の周囲には、ヒータ12を配置し、加熱温度を熱電対18で測定する。ヒータ12は電源16から制御された電流を供給される。

【0021】まず、添加ガス導入手段6をプラズマ発生部44下流約20cmの位置に設けた理由について説明する。ガス導入手段2からH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oガスを導入し、マイクロ波キャビティ43からマイクロ波を照射してプラズマ発生領域44においてプラズマを発生させると、そのプラズマはガス流に乗って下流に流れる。プラズマ中には、高エネルギー状態の水素イオンや水素ラジカルが存在する。これらの高エネルギー粒子が添加する弗化窒素ガスと反応し、弗素ラジカルを生じる危険がある。高エネルギー粒子（イオン、電子）はプラズマ発生領域から20cm下流ではほぼ完全に消滅していると考えられることができる。

【0022】H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oガスに加え、NF<sub>3</sub>ガスを添加している。プラズマが発生もしくは残存している領域に、NF<sub>3</sub>ガスを導入すると、その結果は思わしくなかった。そこで、添加ガス導入手段6は、プラズマが消滅したプラズマ発生領域44下流20cmの位置に接続した。

【0023】H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O混合ガスをプラズマ化し、その高エネルギー粒子が消滅した領域でNF<sub>3</sub>ガスを導入すると、シリコンチップ上の自然酸化膜除去に有効であることが実験的に確かめられた。また、添加ガス導入手段6の下流どの位置にシリコンチップを配置するのが効果的かを図3に示すような構成で調べた。

【0024】すなわち、添加ガス導入手段6下流側にESR測定装置11を配置し、水素ラジカルを検出した。添加ガス導入手段6とESR測定装置11の距離を約40cm、約60cm、約80cmと変化させた時、距離が長くなる程水素ラジカルを検出濃度が上昇した。この結果は、プラズマ化された後の水素ガス（またはその誘

導体）とNF<sub>3</sub>ガスとがなんらかの形で反応し、水素ラジカルを増加させるものと考えられる。この化学反応による反応生成物が、シリコンチップ9上の自然酸化膜10エッチングに有効であることが分かった。

【0025】そこで、反応をある程度十分に行なわせるため、添加ガス導入手段6の下流約80cmの位置に処理部7を配置した。なお、ガス導入手段から水素ガスのみでなく水蒸気も導入する理由は、以下の通りである。水素ガスのみを導入し、水素ガスをプラズマ化した場合、プラズマ中の水素ラジカルは石英管1下流に向かうに従って急速に減少した。そこで、水素ガスに水蒸気を混合すると、水素ラジカルは減少速度は著しく弱まった。水蒸気を導入すると、石英管1内壁上に水蒸気の膜が形成され、この水蒸気膜が水素ラジカルを緩和するものと考えられる。従って、プラズマで発生した水素イオン、電子をできるだけ消滅させ水素ラジカルをできるだけ多く下流側に運ぶため、導入するガスはH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oとし、添加ガス導入手段6はプラズマ発生領域から約20cm下流側に配置した。

【0026】このような構成により、ガス導入手段2からH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oガスを導入し、プラズマ発生領域44でマイクロ波プラズマを発生させ、添加ガス導入手段6よりNF<sub>3</sub>ガスを導入し、シリコンチップ9上の自然酸化膜10を除去した。自然酸化膜10は実用的な速度でエッチすることができた。

【0027】この自然酸化膜除去装置は、ドライ処理であるため、他のドライ処理装置との結合が容易となる。たとえば、化学気相体積（CVD）装置やスパッタ装置などの成膜装置の準備プロセスとして用いることができる。

【0028】なお、上述の実験においては、水素ガスに水蒸気を混合したが、プラズマ発生領域でH<sub>2</sub>Oを生成できればよく、少なくとも1原子以上の酸素原子を含む分子を代わりに用いてもよい。

【0029】また、チャンバを構成する石英管は、酸化硅素を含む他の材料の管であってもよい。なお、自然酸化膜を除去したシリコンチップ表面にはダングリングボンドが露出する。好ましくは、このダングリングボンドを水素等で終端化すべきである。以下、表面を水素で終端化できるプロセスを説明する。

【0030】図1に示す水素プラズマダウンフロー処理装置を用い、サンプルとして図2に示すように、表面に厚さ約1.3nmの自然酸化膜10が形成されているシリコンチップ9を用いた。なお、従来技術との比較を容易にするため、シリコンチップ9は（111）面を有するものとした。

【0031】シリコンチップ9を図1に示す処理装置の処理部7に置く。その後排気手段3からチャンバ1内を排気する。続いてチャンバ1内を排気しつつ流量80sccmの水素ガスをガス導入手段2からチャンバ1内に

導入する。

【0032】次に、周波数2.45GHzのマイクロ波を20W程度マイクロ波キャビティ43からプラズマ発生領域44内に導入する。これにより、プラズマ発生領域44内において水素ガスが放電し、水素イオン、電子、水素ラジカルが発生する。この時、プラズマ状態のガスはプラズマ発生領域44近傍にのみ存在し、添加ガス導入手段6の位置にまでは到達しない。水素ラジカルは、水素ガスの流れに乗って、添加ガス導入手段6の位置まで到達する。

【0033】添加ガス導入手段6からNF<sub>3</sub>ガスを90sccmの流量でチャンバ1内に導入する。水素ラジカルを含む水素ガスとNF<sub>3</sub>ガスが混合され、反応が生じる。その後、ガス導入手段2から流量20sccmの水蒸気を追加的に供給し、水素プラズマにH<sub>2</sub>Oを添加する。なお、この時チャンバ1内の圧力は約3 Torrとなるように調整する。

【0034】H<sub>2</sub>Oが添加されない場合には、プラズマ発生領域から下流に流れる活性化ガス中の水素ラジカルは、石英管1管壁での再結合により多くは水素分子に変換される。H<sub>2</sub>Oを添加すると、水素ラジカルの減少はかなり抑えられ、無視できない量の水素ラジカルが添加ガス導入手段6の位置まで到達する。また、水素ラジカルを含む活性化ガスとNF<sub>3</sub>ガスは、石英管1内を流れるに従って何らかの反応を生じさせる。

【0035】この状態を15分間保持すると、図2(B)に示すように、シリコンチップ9表面の自然酸化膜10が除去され、シリコンチップ9の表面のダングリングボンドに水素が結合し、水素終端化処理が行なわれる。

【0036】なお、自然酸化膜の有無は、シリコン基板の表面が親水性か疎水性かによって判断した。親水性の場合自然酸化膜10が残っており、疎水性に変化すれば自然酸化膜は除去されていると判断した。

【0037】自然酸化膜除去工程を終了する際は、水蒸気、NF<sub>3</sub>の順序でガスの供給を停止した。その後マイクロ波の供給を停止してプラズマ発生を停止し、次に水素ガスの導入を停止した。

【0038】水素ラジカルにより自然酸化膜を除去する場合、従来技術によれば時間オーダーの処理時間が必要であったが、上述の処理によれば、15分以下と分オーダーの処理により自然酸化膜を除去することができる。

【0039】また、プラズマ発生領域で発生したプラズマがほとんど消滅した領域より下流でNF<sub>3</sub>ガスを添加し、さらに下流でシリコンチップを処理しているため、ラジカルによる化学反応が支配的となり、高エネルギー粒子によるシリコンチップのダメージが低減する。また、シリコンチップ表面は水素で終端化されていると考えられ、処理後の表面が化学的に安定になる。

【0040】なお、処理の手順としては、上述のように

水素ガス導入、プラズマ発生、NF<sub>3</sub>ガス導入、H<sub>2</sub>Oガス導入の順で処理を開始し、逆の順序で終了させることが好ましい。たとえば、水蒸気の停止を最後にすると、シリコンチップ表面に水蒸気による酸化膜が成長する恐れが生じる。

【0041】NF<sub>3</sub>ガスを添加しないとどのようなエッチングが行なわれるかを調べた。NF<sub>3</sub>ガスを添加しないこと以外は上述の実施例と同様の条件およびプロセスでシリコンチップを処理した。60分間以上処理を行なっても自然酸化膜を完全に除去することはできなかった。図4(A)に示すようなサンプルが図4(B)に示すような状態に変化したが無視として自然酸化膜10aが残っているものと考えられる。

【0042】また、NF<sub>3</sub>ガスをプラズマ発生領域から導入した場合には、上述のような自然酸化膜の効率的除去は行えなかった。この原因を調べるため、図3に示すような装置を用い、処理部7での水素ラジカルの量を調べた。上述同様の手順で活性化ガスを流した場合、図5(A)に示すようなスペクトルが得られた。なお、横軸は磁場の強さをガウスで示し、縦軸は任意単位の信号強度を示す。

【0043】NF<sub>3</sub>ガスを添加しない比較例の場合、他の条件を同一とした場合、図5(B)に示す結果が得られた。横軸、縦軸は図5(A)と同様である。これらの実験結果において、上下のピークの差が水素原子の量に近似的に比例すると考えられる。

【0044】実験結果によれば、上述の処理の方が比較例の場合よりも水素原子の量が多くなっていることが分かる。これは、NF<sub>3</sub>ガスを添加すると、その過程は明確ではないが、水素ラジカルを増量する反応が生じているものと考えられる。このNF<sub>3</sub>ガスと水素ガス(水素ラジカルを含む)の反応により、自然酸化膜の除去反応が促進されていると考えられる。

【0045】ところで、上述の処理により、シリコンチップにダメージを与えず、短時間で自然酸化膜を除去できたが、自然酸化膜除去後のシリコンチップ表面には反応生成物が存在する場合がある。

【0046】図6(A)は、シリコンチップ表面の反応生成物のフーリエ変換赤外線スペクトル(FT-IR)である。なお、測定は減衰全反射法(ATR)によって行った。図6(A)において、横軸は波数(cm<sup>-1</sup>)を示し、縦軸は吸収強度を示す。図6(A)に示すように、赤外線吸収スペクトルは3200~3600cm<sup>-1</sup>の波数領域で吸収ピークを示している。この吸収ピークはシリコンの吸収ではなくシリコンチップ表面に残留する反応生成物を表している。

【0047】この反応生成物は約12時間程度放置しておくとも自然に消滅する。しかし、自然酸化膜除去後のシリコンチップを12時間程度放置しておくことは、作業のスループットの面から好ましくなく、かつ放置中にシ

10

20

30

40

50

リコンチップ表面が再び酸化する可能性もある。そこで、反応生成物を短時間に除去することが望まれる。

【0048】反応生成物の除去方法としては、たとえば加熱、洗浄がある。図1に示す水素プラズマダウンフロー処理装置は、処理部7の周囲にヒータ12が配置されている。電源16から制御された電力を供給することにより、ヒータ12を加熱し、シリコンチップ9を所望温度に加熱することができる。自然酸化膜除去後のシリコンチップ9を、種々の温度で加熱し、表面の反応生成物の存在／不存在を調べた。その結果、80℃以上の加熱を行えば、反応生成物を除去できることが判った。量産性を考慮すると100℃以上の温度に加熱することが好ましい。

【0049】自然酸化膜除去後のシリコンチップを、温度100℃で3分程度加熱した場合のシリコンチップのFT-IRのスペクトルを図6(B)に示す。図6

(A)と比較すると、3350 cm<sup>-1</sup>付近をピークとする吸収スペクトルがほぼ完全に消滅していることが判る。約100℃以上の加熱により、短時間で反応生成物が除去される。このため反応生成物を除去しても自然酸化膜除去のプロセスのスループットが低減することは防止され、清浄なシリコン基板表面を得ることができる。

【0050】なお、加熱後のシリコン基板表面のFT-IRスペクトルのより詳細を観察したところ、図7(A)に示すような吸収構造が発見された。なお、図7(A)の縦軸の吸収強度は、図6の縦軸の吸収強度の1/50であることに注意されたい。

【0051】図7(A)に示すように、2050~2150 cm<sup>-1</sup>の波長範囲に、3つの赤外線吸収スペクトルが存在する。これらのピークは、左側からSi-H<sub>3</sub>、Si-H<sub>2</sub>、Si-Hの結合を表している。すなわち、加熱処理後のシリコンチップ表面においては、シリコンのダングリングボンドが水素によって終端化(ターミネート)されているものと考えられる。

【0052】以上説明した反応生成物除去の加熱処理においては、シリコンチップを水素雰囲気中に配置している。しかしながら、シリコン表面に悪影響を与えない窒素、アルゴンなどのガスを水素の代わりに用いることもできる。また、雰囲気を高真空としてもよい。

【0053】シリコン表面に付着した反応生成物は水洗によっても除去することができる。上述の手順により、シリコンチップ表面上の自然酸化膜を除去した後、シリコンチップ9を処理装置外に取り出し、図8に示すような水洗槽13内で容存酸素量を低減した純水中でリンスした。溶存酸素量は、たとえば80 ppb以下である。たとえば約2分間の水洗を行うことにより、シリコンチップ9表面の反応生成物は除去される。

【0054】なお、水洗時間を長くし過ぎると、シリコンチップ表面が再び酸化される恐れがある。このため水洗は30分以内にすることが好ましい。また、溶存酸素

低減処理を行った純水を用いることが好ましい。通常の純水は、約1 ppmの溶存酸素量を含む。実用的には、1MDRAMの処理においては、溶存酸素量を50~100 ppbとすることが好ましく、4MDRAMの処理においては、溶存酸素量を20~50 ppbとすることが好ましい。

【0055】このような水洗処理を終わったシリコンチップ表面を、ATR赤外線分光法により観察した。図6(B)示すスペクトル同様、反応生成物の吸収ピークは消滅した。さらに細かい吸収構造を調べた結果、図7(B)に示すようなスペクトルが得られたことが分かった。

【0056】図7(B)においては、横軸は図7(A)同様の波数(cm<sup>-1</sup>)を示し、縦軸は吸収強度を示す。しかしながら、縦軸のスケールは、図7(A)よりは大きくなっている。

【0057】図7(B)に示すように、波数2050~2100 cm<sup>-1</sup>の範囲でSi-Hの結合を示す1つのピークが示されている。図7(A)の加熱後のスペクトルにおいては3つのピークが現れるのに対し、水洗後には1つのピークが現れることが判る。この原因は、加熱の場合にはシリコンチップ表面に原子層オーダーの凹凸が存在し、様々な面が現れるためであると考えられる。これに対し、水洗後のシリコンチップ表面は均一な(111)面であると考えられる。

【0058】溶存酸素量の少ない純水による水洗を2分程度行えば、反応生成物が効率的に除去されることが判った。この工程を用いても、自然酸化膜の除去のプロセス全体の時間はさほど長くはならない。但し、水洗はウエットプロセスであるため、他のドライプロセスと結合する時には多少の不便が発生する。

【0059】図7(A)、(B)のスペクトルから、反応生成物を除去したシリコンチップ表面は、水素で終端化されていると考えられる。また、シリコンチップ表面に酸化膜が存在すれば、波数2250 cm<sup>-1</sup>に強い吸収ピークが現れると考えられるが、加熱処理後のシリコンチップ表面にはほとんどこのピークは見いだせず、酸化膜はほとんど存在していないと考えられる。

【0060】水洗後のシリコンチップ表面のスペクトルにおいては、2250 cm<sup>-1</sup>に若干吸収ピークが観察されるが、高さはさほど高くなく、わずかの酸化膜が形成されるが、その量は無視できる程度と考えられる。

【0061】ところで、酸化シリコン膜はHFで除去可能なことはよく知られている。図9は、HFによるシリコン酸化膜除去を用いた処理装置を示す。図9(A)は、テフロン製容器101内にHF溶液102を収容し、その上方にテフロン治具103を配置し、HF溶液102上方約20 mmの位置にウエハ104を保持する処理装置を示す。HF溶液102としては、たとえば、10V% HF水溶液を用いることができる。なお、HF

水溶液の代わりにHFのアルコール溶液を用いてもよい。アルコールとしては、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いることができる。アルコールと水の混合溶媒を用いてもよい。

【0062】10V%HF溶液を用いた場合、硫酸+過酸化水素水中にて形成した1.3nmの自然酸化膜を約3分間で除去する。溶液を用いず、純ドライプロセスでHFを用いることもできる。図9(B)は、HFペーパーを用いた処理装置を示す。テフロン製の気密容器105内には、テフロン製の治具106が配置され、その上にシリコンウエハ104を載置する。容器105上方から、HF、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ の混合ガスを流し、下方から排気する。このようにHFペーパーを適宜他のガスと混合して供給することにより、ウエハ104上の自然酸化膜を容易に除去することができる。

【0063】このように、HFペーパーを用いてシリコンウエハ上の自然酸化膜を除去した後、図9(C)に示すダウンフロー処理装置にウエハ104を搬入する。図9(C)に示すダウンフロー処理チェンバは、図1に示す処理装置と原理的には同等であるが、本実施例では反応残留物除去に用いられ、その構成は大量生産に合わせ若干修正してある。

【0064】石英管1の周囲に、マイクロ波キャビティ44が配置され、その内部の石英管1内にマイクロ波を供給する。石英管1上方から $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 蒸気を供給すると、マイクロ波キャビティ44に囲まれた領域でプラズマが発生する。プラズマ発生領域の下方には、プラズマが到達しない位置に添加ガス供給用石英管66が石英管1に接続されている。

【0065】添加ガス供給管66から $\text{NF}_3$ ガスが供給される。石英管1のさらに下方には、ダウンフロー処理チェンバ110が接続されている。ダウンフロー処理チェンバの下方には、加熱可能なサセプタ112が配置され、石英管1から供給される活性化ガスをその表面に受ける。なお、ダウンフロー処理チェンバ112には排気手段113が接続されている。

【0066】本実施例においては、HFペーパーによって自然酸化膜を除去したシリコンウエハ104がダウンフロー処理チェンバ110内のサセプタ112上に載置される。自然酸化膜はHFペーパーにより除去され、ウエハ表面には弗素や他の反応生成物が若干残留している。

【0067】水素80sccmを流し、圧力を5Torrとする。次に、マイクロ波キャビティ44に2.45GHzのマイクロ波を約50W供給し、プラズマ発生領域でプラズマ放電を発生させる。次に、 $\text{NF}_3$ ガスをプラズマの下流約20cmのところから90sccm添加する。その後、 $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気を20sccm水素プラズマに添加する。この時管内の圧力は5Torrとする。この状態で約5分間の処理を行う。その後、まず水蒸気

( $\text{H}_2\text{O}$ )を停止し、次に $\text{NH}_3$ を停止し、次に放電を停止する。その後、水素のみを100sccm流し、1Torrの状態ではウエハ104を100℃に加熱し3分間保つ。

【0068】このダウンフロー処理により、シリコンウエハ表面に残留する反応生成物を効率的に除去することができる。なお、ウエハ表面に自然酸化膜が若干残存もしくは再生していても、前述の処理で説明したようにこのダウンフロー処理により除去することが可能である。

【0069】図9(A)、(B)に示すHF処理後のシリコン表面と、図9(C)に示す水素ラジカル処理後のシリコン表面のそれぞれについて、XPS測定を行ない弗素を観察したところ、図9(C)の水素ラジカル処理後のシリコン表面では弗素が減少していた。

【0070】図10は、より大量生産に適したHFペーパー利用装置の構成例を示す。HFペーパー処理チェンバ105内には、治具106が設けられ、その上にシリコンウエハ104を載置することができる。なお、HFペーパー処理チェンバ105内の表面は、全てテフロンコートされている。もちろん全構成材をテフロンとしてもよい。HFペーパー処理チェンバ105には、マスフローコントローラMFC、バルブVを介し、 $\text{H}_2\text{O}$ 、HF、 $\text{H}_2$ ガスが所望量供給される。

【0071】また、HFペーパー処理チェンバ105には、バルブVを介してロータリーポンプRPが接続され、内部を排気することができる。HFペーパー処理チェンバ105は、ゲートバルブGV1を介して、ロードロックチェンバ120に接続されている。

【0072】ロードロックチェンバ120内には、水平方向、垂直方法に可動のウエハハンドリングロボット122が配置され、ウエハをHFペーパー処理チェンバ105から取り出し、隣のダウンフロー処理チェンバ130に搬送することができる。ダウンフロー処理チェンバ130は、ロードロックチェンバ120とゲートバルブGV2によって接続されている。

【0073】ダウンフロー処理チェンバ130内には、加熱ステージ131が配置され、その上にシリコンウエハ104を載置することができる。加熱ステージ131上方にはプラズマ発生室133が形成され、メッシュを介して接続されている。マイクロ波発生室133は、石英窓135を介して導波管137に接続されている。導波管137は、マイクロ波を伝達し、プラズマ発生室133に供給する。ダウンフロー処理チェンバの上方からは、 $\text{NF}_3$ ガスがマスフローコントローラMFCとバルブVを介して供給される。

【0074】また、プラズマ発生室133には、 $\text{H}_2$ ガスと $\text{H}_2\text{O}$ ガスが同様にマスフローコントローラMFCとバルブVを介して供給される。また、ダウンフロー処理チェンバ130下方には、バルブVを介して排気装置としてターボ分子ポンプTMP、ロータリーポンプRP



が接続されている。このような構成によれば、ロードロックチェンバ120からウエハ104を先ずHFペーパー処理チェンバ1205に搬入し、HFペーパー処理によって自然酸化膜を除去する。自然酸化膜除去後のウエハ104は、再びロードロックチェンバ内のウエハハンドリングロボット122により搬送し、ダウンフロー処理チェンバ130に搬入する。

【0075】ダウンフロー処理チェンバでは、 $H_2 + O_2$  プラズマと $NF_3$  添加ガスとの相乗効果によるドライ処理を行ない、ウエハ表面に付着する弗素等の反応残留物を除去する。除去後のウエハは、加熱ステージ131により加熱され、さらに反応生成物を蒸発させる。その後、ウエハ104は再びロードロックチェンバ120内に回収される。

【0076】図11は、上述の処理装置を成膜装置と組み合わせた構成を示す。ロードロックチェンバ120には、ゲートバルブGV1、GV2、GV3を介してHFペーパー処理チェンバ105、ダウンフロー処理チェンバ130、成膜チェンバ140が接続されている。

【0077】ウエハ104は、まずロードロックチェンバに搬入され、HFペーパー処理チェンバで自然酸化膜を除去し、ダウンフロー処理チェンバ130で表面の残留物を除去した後、成膜チェンバ140に送られてその表面上に膜を形成する。このようにして清浄なシリコン表面上に成膜を行うことができる。

【0078】なお、HFペーパー処理と水素ラジカル処理を組み合わせた構成を示したが、水素ラジカル処理( $NF_3$  添加)のみを用いて、シリコンウエハ表面上の自然酸化膜を除去することもできる。

【0079】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

#### 【0080】

【発明の効果】自然酸化膜除去をHFペーパー処理によって行うことができる。その後、水蒸気を添加した水素プラズマの下流に $NF_3$  を添加し、さらに下流において半導体基板を配置することにより、表面の反応残留物を効率的に除去することができる。また、自然酸化膜除去後の半導体表面を水素で終端化処理することもできる。このような処理を行うことにより、清浄な表面を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】水素プラズマダウンフロー処理装置の構成を示す一部破断側面図である。

【図2】図1に示す処理装置で処理したシリコンチップの構成を概略的に示す断面図である。

【図3】図1に示す装置の解析を行うのに用いた構成を示す概略側面図である。

【図4】比較例によるシリコンチップの処理を説明するための概略断面図である。

【図5】図1に示す装置による処理と、比較例による処理とを比較して説明するためのグラフである。

【図6】自然酸化膜除去後のシリコン表面上の残留物と、さらに処理を行ったシリコン表面のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図7】自然酸化膜除去後の処理による半導体表面のFT-IRスペクトルを示すグラフである。

【図8】自然酸化膜除去後の処理の1例を示す概略断面図である。

【図9】HFペーパー処理を用いたシリコンウエハ処理装置の構成を示す概略断面図である。

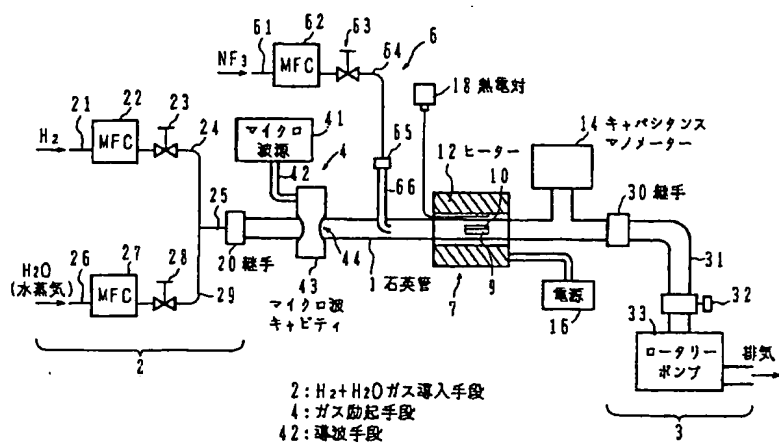
【図10】大量生産に適したシリコンウエハ表面処理装置の概略断面図である。

【図11】シリコンウエハ表面処理装置と成膜装置を組み合わせた生産装置の構成例を示す概略ブロック図である。

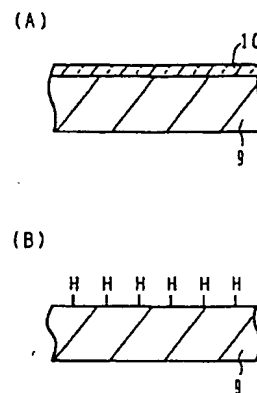
#### 【符号の説明】

- 1 石英管
- 2 ガス導入手段
- 3 排気手段
- 4 ガス励起手段
- 6 添加ガス導入手段
- 7 処理部
- 9 シリコンチップ
- 10 自然酸化膜
- 12 ヒータ
- 14 キャパシタンスマノメータ
- 16 電源
- 18 熱電対
- 44 マイクロ波キャビティ
- 66 添加ガス供給用石英管
- 101 HF溶液容器
- 103 テフロン治具
- 105 気密容器
- 106 治具
- 110 ダウンフロー処理チェンバ
- 112 サセプタ
- 113 排気手段
- 120 ロードロックチェンバ
- 130 ダウンフロー処理チェンバ
- 131 加熱ステージ
- 133 プラズマ発生室

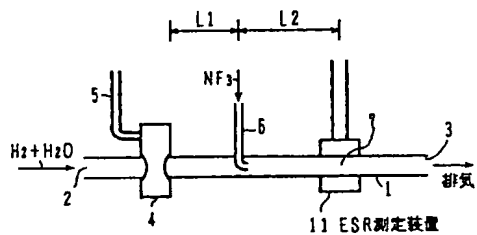
【図1】



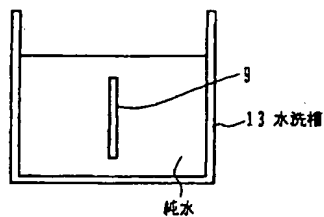
【図2】



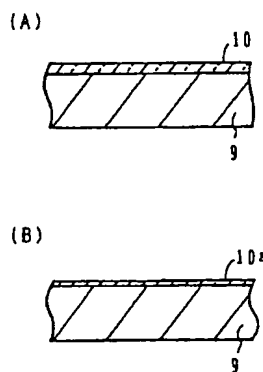
【図3】



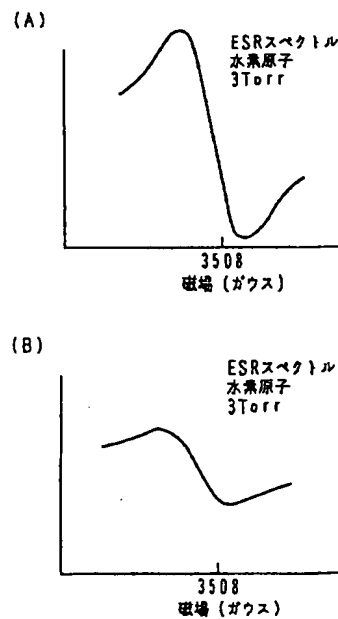
【図8】



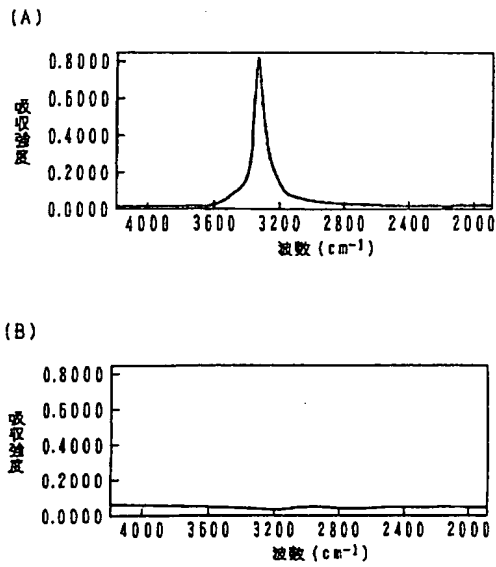
【図4】



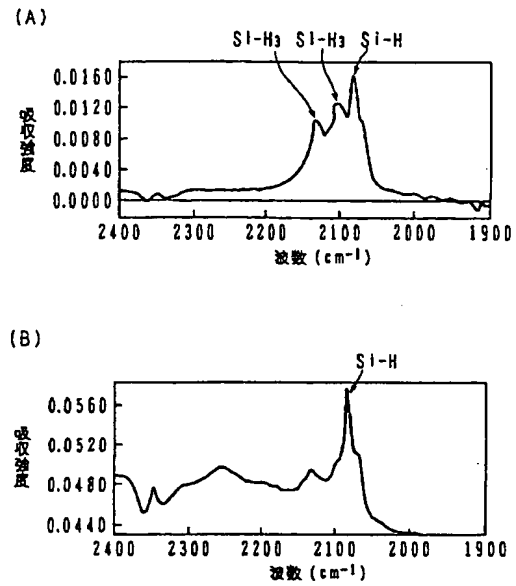
【図5】



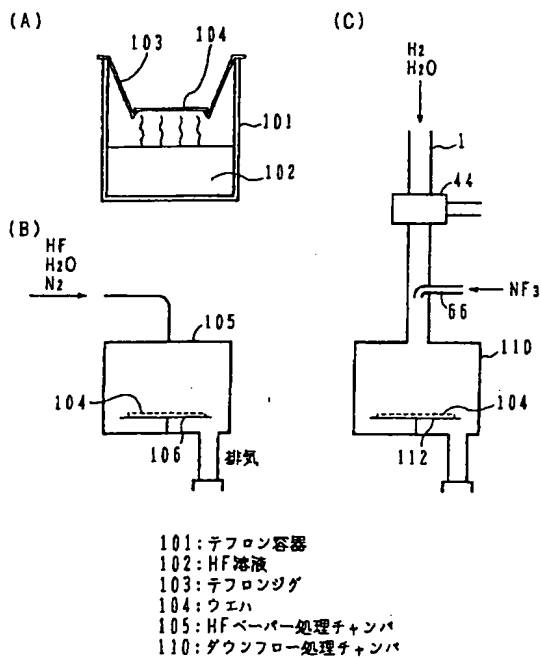
【図6】



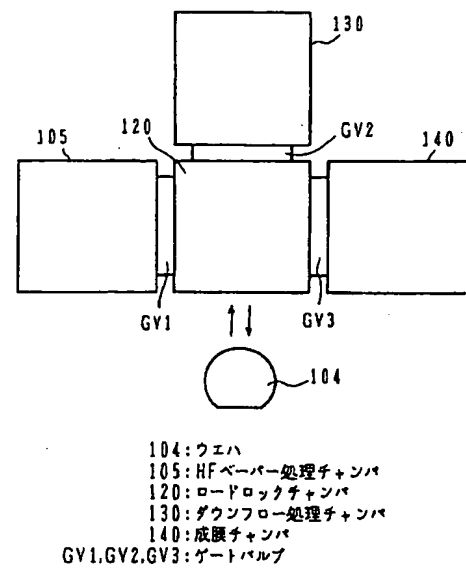
【図7】



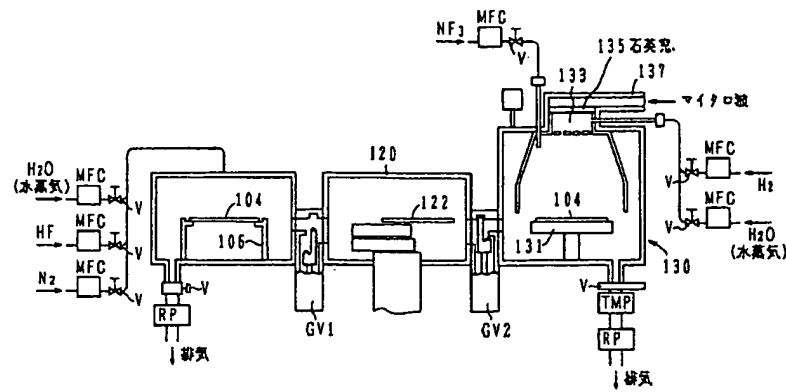
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B